

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282148
(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.CI. H01M 10/40
H01M 2/02
H01M 2/16
H01M 4/02
H01M 4/40
H01M 4/58
H01M 4/74

(21)Application number : 2003-077949

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 18.12.1998

(72)Inventor : TAKAMI NORIO
HASEBE HIROYUKI
OSAKI TAKAHISA
KANDA MOTOI

(30)Priority

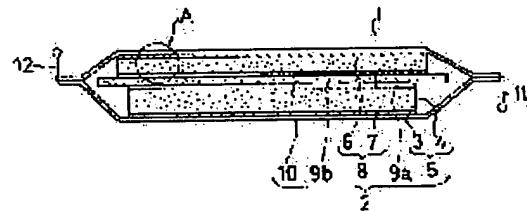
Priority number : 10245909 Priority date : 31.08.1998 Priority country : JP

(54) THIN LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin lithium ion secondary battery attaining a thin structure having a thickness of three millimeters or less while keeping excellent capacity, cycle characteristics, large current discharge characteristics and low temperature discharge characteristics.

SOLUTION: This thin lithium ion secondary battery includes a positive electrode 5, a negative electrode 8, an electrode group 2 in which a separator 10 disposed between the positive electrode and the negative electrode is laminated, and a nonaqueous electrolytic solution wherein the separator 10 is polyethylene having a heat shrinkage percentage of 20% or less for one hour at 120° C, at least one end of the separator 10 extends from the positive and negative electrodes, and the thickness of the outer jacket material is within the range of 50-300 μ m.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-282148
(P2003-282148A)

(43)公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト ⁸ (参考)
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40	Z 5 H 0 1 1
2/02		2/02	K 5 H 0 1 7
2/16		2/16	L 5 H 0 2 1
			P 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2003-77949(P2003-77949)

(62)分割の表示 特願平10-361021の分割

(22)出願日 平成10年12月18日(1998.12.18)

(31)優先権主張番号 特願平10-245909

(32)優先日 平成10年8月31日(1998.8.31)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 長谷部 裕之

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

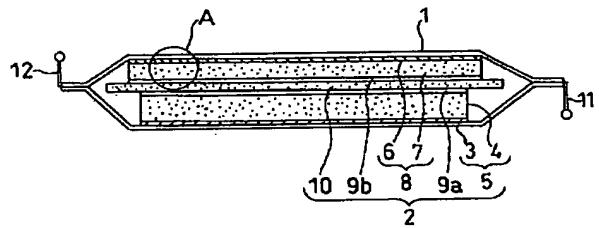
最終頁に続く

(54)【発明の名称】薄型リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 優れた容量、サイクル性能、大電流放電特性及び低温放電特性維持しつつ、厚さ3mm以下の薄型構造にすることが可能な薄型リチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極5と、負極8と、正極及び負極の間に配置されるセパレータ10が積層された電極群2及び非水電解液を具備する薄型リチウムイオン二次電池であって、前記セパレータ10は、120℃の条件で1時間存在したときの熱収縮率が20%以下のポリエチレンであり、このセパレータ10の少なくとも一端が前記正極及び前記負極より延出した構成を有しており、前記外装材の厚さは50~300μmの範囲内にある薄型リチウムイオン二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されるセパレータが積層された電極群及びこの電極群を包囲する外装材を具備する薄型リチウムイオン二次電池であつて、前記セパレータは、120℃の条件で1時間存在したときの熱収縮率が20%以下のポリエチレンであり、このセパレータの少なくとも一端が前記正極及び前記負極より延出した構成を有しており、前記外装材の厚さは50～300μmの範囲内にあることを特徴とする薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項2】 正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されるセパレータが積層された電極群及びこの電極群を包囲する外装材を具備する薄型リチウムイオン二次電池であつて、前記セパレータは、120℃の条件で1時間存在したときの熱収縮率が15%以下のポリエチレンであり、このセパレータの少なくとも一端が前記正極及び前記負極より延出した構成を有しており、前記外装材の厚さは50～300μmの範囲内にあることを特徴とする薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項3】 正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されるセパレータが積層された電極群及びこの電極群を包囲する外装材を具備する薄型リチウムイオン二次電池であつて、前記セパレータは、120℃の条件で1時間存在したときの熱収縮率が10%以下のポリエチレンであり、このセパレータの少なくとも一端が前記正極及び前記負極より延出した構成を有しており、前記外装材の厚さは50～300μmの範囲内にあることを特徴とする薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項4】 前記外装材は、ラミネートにより構成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項5】 前記セパレータは、前記ポリエチレンにポリプロピレンを積層して成ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項6】 前記負極の材料は、炭素質物、金属酸化物、金属硫化物および金属窒化物のいずれかを含むもの、リチウム金属、リチウム合金のいずれかから成ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項7】 前記負極の材料は、リチウムチタン酸物を含むものから成ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項8】 少なくとも前記セパレータの延出部分に接着剤を保持することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項9】 前記セパレータは厚さが30μm以下で

あることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項10】 前記セパレータは多孔度が30～60%であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項11】 前記負極はリチウムイオンを吸収・放出する炭素質物を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項12】 前記炭素質物は(002)面の面間隔d002が0.340nm以下である黒鉛結晶を有することを特徴とする請求項11記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【請求項13】 前記正極及び前記負極のうち少なくともいずれか一方の電極は直径3mm以下の孔が10cm²あたり1個以上の割合で存在する多孔質構造を持つ導電性基板を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の薄型リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄型リチウムイオン二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解液二次電池として、薄型リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池は、正極にリチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒、セパレータに多孔質膜が用いられている。

【0003】携帯機器の薄型化に伴って電池の厚さを薄くすることが要望されているものの、厚さ4mm以下の薄型リチウムイオン二次電池の実用化は困難である。このため、従来ポリマー電解質を用いたカードタイプのリチウム二次電池が提案され、実用化開発が進められている。

【0004】しかしながら、ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池は、ポリマーに非水電解液が保持されたゲル状ポリマーであるため、非水電解液を用いるリチウム二次電池に比べて電極界面のインピーダンスが大きく、かつリチウムイオン伝導度が低いという問題点がある。また、リチウムイオン移動度を高めるために厚さを薄くすると、正負極の活物質量が減少するため、エネルギー密度が低下するという問題点を生じる。

【0005】従って、ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池は、非水電解液が溶液・液状の状態で含浸されている薄型リチウム二次電池に比べて体積エネルギー密度及び大電流特性および低温特性が劣るという問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、容量、大電流特性、低温特性及びサイクル性能を満足しつ

つ薄型化を図ることが可能な薄型リチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0007】また、電極群に非水電解液が溶液・液状の状態で含浸されている非水電解液二次電池において、薄型化を図ることが可能で、容量、大電流特性およびサイクル性能が向上された薄型リチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されるセパレータが積層された電極群及びこの電極群を包囲する外装材を具備する薄型リチウムイオン二次電池であって、前記セパレータは、120℃の条件で1時間存在したときの熱収縮率が20%以下のポリエチレンであり、このセパレータの少なくとも一端が前記正極及び前記負極より延出した構成を有しており、前記外装材の厚さは50～300μmの範囲内にあることを特徴とする薄型リチウムイオン二次電池である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る薄型リチウムイオン二次電池を図1及び図2を参照して詳細に説明する。図1は本発明に係る薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図、図2は図1のA部を示す拡大図である。

【0010】図1に示すように、例えばラミネートフィルムからなる外装材1は、電極群2を包囲している。電極群2は、例えば多孔質導電性基板からなる集電体3に正極層4が担持された構造を有する正極5と、例えば多孔質導電性基板からなる集電体6に負極層7がそれぞれ担持された構造を有する負極8と、正極層4及び負極層7にそれぞれ接着された多孔質の接着層9a、9bと両面に多孔質の接着層9a、9bが接着されているセパレータ10とから構成される。

【0011】非水電解液は、外装材1内に収容されている。帯状の正極リード11は、一端が電極群2の正極集電体5に接続され、かつ他端が外装材1から延出されている。一方、帯状の負極リード12は、一端が電極群2の負極集電体7に接続され、かつ他端が外装材1から延出されている。

【0012】セパレータ10は少なくとも一端が正極及び負極より延出している。それにより、外部からの衝撃が加わったり過充電時であっても短絡が生じにくく、安全性に優れている。また、延出したセパレータにも接着剤を保持していることが望ましい。それにより延出したセパレータの強度はより強くなり、特に電池に外部からの衝撃が加わったときの短絡がより生じにくくなる。さらに電池が100℃以上の高温条件下にあったときもセパレータの収縮が抑制され、正極と負極の短絡を防止することが出来、安全性が確保される。そのとき接着剤は多孔質であることがより望ましい。

【0013】次に、正極5、負極8、セパレータ10、接着層9a、9b及び非水電解液について詳しく説明する。

【0014】1) 正極

この正極5は、活物質を含む正極層4が集電体3の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0015】正極層は、正極活物質、さらには導電剤や正極活物質粒子を結着する結着剤を含んでいてもよい。

正極5は、例えば、正極活物質に導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0016】正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、Li₂CO₃）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、Li₂Ni_{0.8}Co_{0.2}O₂）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、Li₂Mn₂O₄、Li₂MnO₂）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0017】導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0018】結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレンジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0019】正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0020】集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0021】中でも、直径3mm以下の孔が10cm²

²当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。すなわち、導電性基板に開口された孔の直径が3mmよりも大きくなると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、直径3mm以下の孔の存在割合が範囲よりも少なくなると、電極群に非水電解液を均一に浸透させることが困難になるため、十分なサイクル寿命が得られなくなる恐れがある。孔の直径は、0.1～1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、10cm²当たり10～20個の範囲にすることがより好ましい。

50

【0022】前述した直径3mm以下の孔が10cm²当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを1.5~100μmの範囲にすることが好ましい。厚さを1.5μm未満にすると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、厚さが100μmを超えると、電池重量および電極群の厚さが増加し、薄型二次電池の重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる恐れがある。厚さのより好ましい範囲は、3.0~8.0μmである。

【0023】2) 負極8

負極は、負極層7が集電体6の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0024】負極8は、負極材料、さらには接着剤を含んでいてもよい。負極材料として例えば、リチウムイオンを吸収・放出する炭素質物と接着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2~5回多段階プレスすることにより作製することができる。

【0025】炭素質物としては、黒鉛、コーカス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など(特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が好ましい)に500~3000°Cで熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料等を挙げることができる。中でも、熱処理の温度を2000°C以上にすることにより得られ、(002)面の面間隔d₀₀₂が0.340nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。

【0026】このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解液二次電池は、電池容量および大電流特性を大幅に向上することができる。面間隔d₀₀₂は、0.336nm以下であることが更に好ましい。

【0027】接着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPM)、ステレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

【0028】炭素質物及び接着剤の配合割合は、炭素質物9.0~9.8重量%、接着剤2~20重量%の範囲であることが好ましい。特に、炭素質物は負極を作製した状態で5~20g/m²の範囲にすることが好ましい。

【0029】集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0030】中でも、直径3mm以下の孔が10cm²

当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。すなわち、導電性基板の孔の直径が3mmよりも大きくなると、十分な負極強度が得られなくなる恐れがある。一方、直径3mm以下の孔の存在割合が範囲よりも少なくなると、電極群に非水電解液を均一に浸透させることが困難になるため、十分なサイクル寿命が得られなくなる恐れがある。孔の直径は、0.1~1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、10cm²

当たり10~20個の範囲にすることがより好ましい。

【0031】前述した直径3mm以下の孔が10cm²

当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを1.0~5.0μmの範囲にすることが好ましい。厚さを1.0μm未満にすると、十分な負極強度が得られなくなる恐れがある。一方、厚さが5.0μmを超えると、電池重量および電極群の厚さが増加し、薄型二次電池の重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる恐れがある。

【0032】負極材料としては、前述したリチウムイオンを吸収・放出する炭素質物の他に、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物を含むものや、リチウム金属またはリチウム合金からなるものを用いることができる。

【0033】金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物等を挙げることができる。

【0034】金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物等を挙げることができる。

【0035】金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。

【0036】リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。

【0037】3) セパレータ10
セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリフッ化ビニリデン(PVdF)を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を用いることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0038】セパレータの厚さは、3.0μm以下にすることが好ましい。厚さが3.0μmを越えると、正負極間の距離が大きくなつて内部抵抗が大きくなる恐れがある。また、厚さの下限値は、5μmにすることが好ましい。厚さを5μm未満にすると、セパレータの強度が著しく低下して内部ショートが生じやすくなる恐れがある。厚さの上限値は、2.5μmにすることがより好ましい。

く、また、下限値は $10 \mu\text{m}$ にすることがより好ましい。

【0039】セパレータは、 120°C の条件で 1 時間の存在したときの熱収縮率が 20% 以下であることが好ましい。熱収縮率が 20% を超えると、正負極およびセパレータの接着強度を十分なものにすることが困難になる恐れがある。熱収縮率は、15% 以下にすることがより好ましい。

【0040】セパレータは、多孔度が 30 ~ 60% の範囲であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。多孔度を 30% 未満にすると、セパレータにおいて高い電解液保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が 60% を超えると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、35 ~ 50% である。

【0041】セパレータは、空気透過率が $600 \text{ 秒}/100 \text{ cm}^3$ 以下であることが好ましい。空気透過率が $600 \text{ 秒}/100 \text{ cm}^3$ を超えると、セパレータにおいて高いリチウムイオン移動度を得ることが困難になる恐れがある。また、空気透過率の下限値は、 $100 \text{ 秒}/100 \text{ cm}^3$ にすることが好ましい。空気透過率を $100 \text{ 秒}/100 \text{ cm}^3$ 未満にすると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがあるからである。空気透過率の上限値は $500 \text{ 秒}/100 \text{ cm}^3$ にすることにより好ましく、また、下限値は $150 \text{ 秒}/100 \text{ cm}^3$ にすることより好ましい。

【0042】本発明においてはセパレータ 10 は少なくとも一端が正極及び負極より延出していることを特徴としている。延出されるセパレータは前記負極端より 0.25 mm 以上延出されることが望ましい。少なすぎると内部ショートが生じ易くなる。また、セパレータの延出した部分にも多孔質の接着層が存在していることが望ましい。セパレータは全ての辺が延出していることが内部ショートを防止する点で望ましい。

【0043】4) 多孔質の接着層 9a、9b
この多孔質の接着層 9a、9b は非水電解液に溶解せず、また非水電解液を保持した状態で高い接着性を維持できる高分子材料から形成されていることが望ましい。さらにかかる高分子材料はリチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的な高分子材料はポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアクリレート (PMMA)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリ塩化ビニル (PVC)、またはポリエチレンオキサイド (PEO) 等を挙げることができる。特に、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) が好ましい。ポリフッ化ビニリデン (PVdF) は、非水電解液を保持することができ、非水電解液を含むと一部ゲル化を生じるため、正極中のイオン伝導性をより向上することができる。

【0044】5) 非水電解液

非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより

調製される液体状電解液である。

【0045】非水溶媒としては、リチウム二次電池の溶媒として公知の非水溶媒を用いることができ、特に限定はされないが、プロピレンカーボネート (PC) やエチレンカーボネート (EC) と PC や EC より低粘度であり且つドナー数が 1.8 以下である 1 種以上の非水溶媒 (以下第 2 溶媒と称す) との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

【0046】第 2 溶媒としては、例えば鎖状カーボンが好ましく、中でもジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC)、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、アセトニトリル (AN)、酢酸エチル (EA)、トルエン、キシレンまたは、酢酸メチル (MA) などが挙げられる。これらの第 2 溶媒は、単独または 2 種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、第 2 溶媒はドナー数が 1.6. 5 以下であることがより好ましい。

【0047】第 2 溶媒の粘度は、 25°C において 2.8 mPa 以下であることが好ましい。混合溶媒中のエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートの配合量は、体積比率で 10 ~ 80% であることが好ましい。より好ましいエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートの配合量は体積比率で 20 ~ 75% である。

【0048】混合溶媒のより好ましい組成は、EC と MEC、EC と PC と MEC、EC と MEC と DEC、EC と MEC と DMC、EC と MEC と PC と DEC の混合溶媒で、MEC の体積比率は 30 ~ 80% とすることが好ましい。より好ましい MEC の体積比率は、40 ~ 70% の範囲である。

【0049】非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆)、ホウフッ化リチウム (LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF₆)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF₃SO₃)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [LiN(CF₃SO₂)₂] などのリチウム塩 (電解質) が挙げられる。中でも LiPF₆、LiBF₄ を用いるのが好ましい。

【0050】電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5 ~ 2.0 モル/1 とすることが望ましい。

【0051】非水電解液の量は、電池単位容量 100 mAh 当たり $0.2 \sim 0.6 \text{ g}$ にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。非水電解液量を $0.2 \text{ g}/100 \text{ mAh}$ 未満にすると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができなくなる恐れがある。一方、非水電解液量が $0.6 \text{ g}/100 \text{ mAh}$ を超えると、電解液量が多量になってフィルム状外装材による封止が困難になる恐れがある。非水電解液量のより好ましい範囲は、 $0.4 \sim 0.55 \text{ g}/100 \text{ mAh}$ であ

る。

【0052】6) 外装材1

この外装材1は、例えば、可撓性を有する合成樹脂や金属からなる薄膜を用いることができる。特に非水電解液系電池の場合には合成樹脂からなる層にアルミニウム等のバリア層を挿入したラミネート膜(多層膜)が好ましい。アルミの層を含ませることにより、特に非水電解質電池の場合、電解質への水分の混入を防止できるため電池寿命を長くすることができますが可能となることから好ましい。

【0053】外装材の厚さは50～300μmの範囲内であることが好ましい。薄すぎると変形や破損し易くなり、厚すぎると薄型化の効果が小さくなる。

【0054】本発明に係る非水電解液二次電池(例えば前述した図1, 2に示す構造を有する薄型リチウムイオン二次電池の製造方法)の製造方法には以下の2種の製造方法が挙げられる。ただし本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は本発明の範囲にあるものであれば以下の形態に限定されるものではない。

【0055】<第1の製造方法>

(第1工程) まず、正極及び負極の間にセパレータとして多孔質シートを介在させて電極群を作製する。

【0056】前記正極は、例えば、正極活性物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。前記正極活性物質、導電剤、結着剤及び集電体としては、前述した(1)正極の欄で説明したのと同様なものと挙げることができる。

【0057】前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物等の負極材料と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製される。

【0058】前記炭素質物、結着剤及び集電体としては、前述した(2)負極の欄で説明したのと同様のものを挙げることができる。

【0059】前記セパレータの多孔質シートとしては、前述した(3)セパレータの欄で説明したのと同様のものを用いることができる。

【0060】(第2工程) 袋状に加工された外装材内に前記電極群を積層面が開口部から収納する。溶媒に接着剤を溶解させることにより得られた溶液を開口部から前記外装材内の電極群に注入し、前記溶液を前記電極群に含浸させる。

【0061】前記外装材としては、前述した(7)外装材の欄で説明したのと同様のものを挙げることができる。

【0062】前記接着剤としては、前述した(4)多孔質の接着層の欄で説明した高分子材料と同様のものを挙げができる。特に、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)が好ましい。

【0063】前記溶媒には、沸点が200℃以下の有機溶媒を用いることが望ましい。かかる有機溶媒としては、例えば、ジメチルフォルムアミド(沸点153℃)を挙げることができる。有機溶媒の沸点が200℃を越えると、後述する真空乾燥の温度を100℃以下にした際、乾燥時間が長く掛かる恐れがある。また、有機溶媒の沸点の下限値は、50℃にすることが好ましい。有機溶媒の沸点を50℃未満にすると、前記溶液を電極群に注入している間に前記有機溶媒が蒸発してしまう恐れがある。沸点の上限値は、180℃にすることがさらに好ましく、また、沸点の下限値は100℃にすることがさらに好ましい。

10 【0064】前記溶液中の接着剤の濃度は、0.05～2.5重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記濃度を0.05重量%未満にすると、正負極及びセパレータを十分な強度で接着することが困難になる恐れがある。一方、前記濃度が2.5重量%を越えると、非水電解液を保持できるだけの十分な多孔度を得ることが困難になって電極の界面インピーダンスが著しく大きくなる恐れがある。界面インピーダンスが増大すると、容量及び大電流放電特性が大幅に低下する。濃度のより好ましい範囲は、0.1～1.5重量%である。

【0065】前記溶液の注入量は、前記溶液の接着剤の濃度が0.1～2.5重量%である場合、電池容量100mA h当たり0.1～2m lの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記注入量を0.1m l未満にすると、正極、負極及びセパレータの密着性を十分に高めることが困難になる恐れがある。一方、前記注入量が2m lを越えると、二次電池のリチウムイオン伝導度の低下や、内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。前記注入量のより好ましい範囲は、電池容量100mA h当たり0.15～1m lである。

20 【0066】(第3工程) 前記電極群に真空乾燥を施すことにより前記溶液中の溶媒を蒸発させ、前記正極、負極及びセパレータ間に多孔質の接着剤層を形成できる。

また、正極、負極及びセパレータ間の微細な空隙内に接着性を有する高分子を存在せしめる。また、セパレータの延出部分にもまた多孔質の接着剤層を形成できる。また、この真空乾燥により前記電極群中に含まれる水分の除去を同時にを行うことができる。

【0067】なお、前記多孔質な接着剤層は、微量の溶媒を含むことを許容する。

【0068】前記真空乾燥は、100℃以下で行うことが好ましい。これは次のような理由によるものである。真空乾燥の温度が100℃を越えると、前記セパレータが大幅に熱収縮する恐れがある。熱収縮が大きくなると、セパレータが反るため、正極、負極及びセパレータ

50

を強固に接着することが困難になる。また、前述した熱収縮は、ポリエチレンまたはポリプロピレンを含む多孔質フィルムをセパレータとして用いる場合に顕著に生じやすい。真空乾燥の温度が低くなるほどセパレータの熱収縮を抑制できるものの、真空乾燥の温度を40℃未満にすると、十分に溶媒を蒸発させることが困難になる恐れがある。このため、真空乾燥温度は、40~100℃にすることがより好ましい。

【0069】(第4工程)前記外装材内の電極群に非水電解液を注入した後、前記外装材の開口部を封止することにより薄型非水電解液二次電池を組み立てる。

【0070】前記非水電解液としては、前述した(5)非水電解液の欄で説明したものと同様なものを用いることができる。

【0071】前述した製造方法においては、接着剤が溶解された溶液の注入を外装材に電極群を収納してから行ったが、外装材に収納せずに注入を行っても良い。この場合、まず、正極と負極の間にセパレータを介在させて電極群を作製する。前記電極群に前記溶液を含浸させた後、前記電極群に真空乾燥を施すことにより前記溶液の溶媒を蒸発させ、前記正極、負極及びセパレータの間に多孔質の接着剤層を存在せしめる。このような電極群を外装材に収納した後、非水電解液を注入し、封口等を行うことにより薄型の非水電解液二次電池を製造することができる。収納前に電極群外周に接着剤を塗布してもよい。それにより電極群と外装材との間に接着がなされる。

【0072】<第2の製造方法>

(第1工程)まず、正極、負極及びセパレータを準備する。正極、負極、セパレータについては第1製造方法の第1工程と同様に得ることができる。

【0073】(第2工程)接着剤を溶媒に溶解させることにより得られた溶液を正極の正極層及び負極の負極層表面に塗布する。前記溶液が塗布された正負極層の間にセパレータを配置し、積層物を作製する。

【0074】接着剤及び溶媒は、第1の製造方法の第2工程の欄で説明したのと同様のものを用いればよい。

【0075】前記溶液中の接着剤の濃度は、0.1~5重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記濃度を0.1重量%未満にすると、正負極及びセパレータを十分な強度で接着することが困難になる恐れがある。一方、前記濃度が5重量%を越えると、非水電解液を保持できるだけの十分な多孔度を得ることが困難になって電極の界面インピーダンスが著しく大きくなる恐れがある。界面インピーダンスが増大すると、容量及び大電流放電特性が大幅に低下する。濃度のより好ましい範囲は、0.2~2重量%である。

【0076】(第3工程)常圧または減圧下において前記積層物中の前記溶液に含まれる溶媒を真空乾燥させる

ことにより前記正負極層とセパレータの間に多孔質の接着層を形成し、電極群を得、前記電極群を袋状に加工した外装材内に収納する。なお電極群は先に外装材内に収納された後、真空乾燥を行ってもよい。収納前に電極群外周に接着剤を塗布してもよい。それにより電極群と外装材との間に接着がなされる。

【0077】また、外装材としては、前述した(6)外装材の欄で説明したのと同様なものを挙げができる。

10 【0078】真空乾燥の条件は第1の製造方法の第3工程の欄に記載した条件であればよい。

【0079】(第4工程)外装材内の電極群に非水電解液を注入した後、外装材の開口部を封止することにより薄型非水電解液二次電池を製造する。

【0080】非水電解液としては、前述した(5)非水電解液の欄で説明したものと同様なものを用いることができる。

【0081】本発明においては、上記第1の製造方法によれば、セパレータの延出部分にもまた多孔質の接着剤層を容易に形成できるためより好ましい。

20 【0082】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0083】実施例1

30 <正極の作製>まず、リチウムコバルト酸化物(Li_{1-x}Co₂O₃;但し、Xは0.3≤X≤1である)粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%及びエチレンプロピレンジエンモノマ粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、厚さが1.5μmのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、プレスすることにより電極密度が3g/cm³で、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。正極の大きさは縦が45mm、横が75mmであった。

30 【0084】<負極の作製>炭素質材料として3000℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維(繊維径が8μm、平均繊維長が20μm、平均面間隔(d₀₀₂)が0.3360nmの粉末を93重量%と、接着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)7重量%とを混合し、これを厚さが1.5μmの銅箔なる集電体の片面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより電極密度が1.3g/cm³で、負極層が集電体の片面に担持された構造の負極を作製した。負極の大きさは縦が46mm、横が76mmであった。

40 【0085】<セパレータ>厚さが2.5μmで、120℃、1時間での熱収縮が20%で、多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。セパレータの大きさは縦が48mm、横が78mmとした。この大きさは正極及び負極と積層したときに、4辺がすべて正極及び負極から延出する長さであ

り、正極の端からそれぞれ1.5mm幅、負極からそれぞれ1mmの幅ではみだす大きさである。

【0086】<電極群の作製>接着剤としてポリアクリロニトリル(PAN)をジメチルフォルムアミド(沸点が153℃)溶液に1重量%溶解させた。得られた溶液を正極の正極層表面及び負極の負極層表面に塗布し、この正極層表面と負極層表面の間にセパレータを配置した。セパレータの4辺は正極の端からそれぞれ1.5mm幅、負極からそれぞれ1mmの幅ではみだすようにした。なお、積層前に正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した。得られた積層物を80℃で12時間真空乾燥させてジメチルフォルムアミドを蒸発させることにより各電極層とセパレータの間に多孔質の接着層を形成し、電極群を得た。

【0087】<非水電解液の調製>六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)をエチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)の混合溶媒(混合体積比率1:2)に1.4モル/1溶解して非水電解液を調製した。

【0088】電極群及び非水電解液をアルミ箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ100μmのラミネートフィルムを袋状に成形し、これに電極群を収納した。

【0089】ラミネートフィルム内の電極群に非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が5.0gとなるように注入し封口して前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが0.5mm、縦が54mm、横が86mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0090】実施例2～実施例5

接着剤を下記表1に示す種類のポリマーにする以外は、前述した実施例1と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0091】実施例6

厚さが0.1mmのアルミニウム板からなる負極を用いる以外は前述した実施例1と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0092】実施例7

電極群作成時の真空乾燥を100℃で12時間行うこと以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0093】実施例8

電極群作成時の真空乾燥を140℃で12時間行うこと以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0094】実施例9

実施例1で説明したのと同様にして作製された正極、負極、セパレータを、正極層表面と負極層表面の間にセパレータを配置する形で積層した。セパレータの4辺は正極の端からそれぞれ1.5mm幅、負極からそれぞれ1mmの幅ではみだすようにした。なお、積層前に正極の

集電体に帯状の正極リードを溶接し、負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した。ラミネートフィルムを袋状に成形したものに電極群を前述した積層面が袋の開口部から見えるように収納した。接着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を有機溶媒であるジメチルフォルムアミド(沸点が153℃)に0.3重量%溶解させた。得られた溶液をラミネートフィルム内の電極群に電池容量100mA・h当たりの量が例1と同様となるように注入し、溶液を電極群の内部に浸透させると共に、電極群の表面全体に付着させた。

【0095】次いで、ラミネートフィルム内の電極群に40℃で真空乾燥を24時間施すことにより有機溶媒を蒸発させ、正極、負極及びセパレータの空隙に電極群の表面に多孔質な接着部を形成した。さらにセパレータの正極及び負極からはみ出した部分にも接着剤を保持させることが出来た。

【0096】ラミネートフィルム内の電極群に非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が例1と同様となるように注入し、前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが厚さが0.5mm、縦が54mm、横が86mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0097】比較例1

実施例1で説明したのと同様な正極の正極層と実施例1で説明したのと同様な負極の負極層との間に、実施例1で説明したのと同様なセパレータを配置することにより電極群を作製した。電極群及び実施例1で説明したのと同様な非水電解液をラミネートフィルム内に収納し、電池容量1Ah当たりの非水電解液量が5.0gで厚さが0.5mm、縦が54mm、横が86mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0098】比較例2

ポリアクリロニトリルにLiPF₆、EC及びPCを添加し混合することにより得られたゲル電解質を、厚さが60μmで、多孔度が65%の不織布からなるセパレータに含浸させた。このようなセパレータを実施例1で説明したのと同様な負極の負極層との間に配置することにより電極群を作製した。電極群及び実施例1で説明したのと同様な非水電解液をラミネートフィルム内に収納し、前述した図1に示す構造を有し、電池容量1Ah当たりの非水電解液量が0g(PANに非水電解液が保持されているため)で、厚さが0.5mm、幅が54mm、高さが8mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0099】比較例3

セパレータの端が負極端と同じであること以外、実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0100】得られた実施例1～5、7～9及び比較例1～3の二次電池について、充電電流40mAで4.2Vまで5時間充電した後、40mAで2.7Vまで放電する充放電サイクル試験を20℃の雰囲気において実施した。一方、実施例6の二次電池については、充電電流

40 mAで4.0 Vまで5時間充電した後、40 mAで2.7 Vまで放電する充放電サイクル試験を20°Cの雰囲気において実施した。各充放電サイクル試験における1サイクル目の放電容量（初期容量）及び300サイクル時における容量維持率（初期容量に対する）を下記表2に示す。

【0101】また、実施例1～5、7～9及び比較例1～3の二次電池について、充電電流40 mAで4.2 Vまで5時間充電した後、2Cで2.7 Vまで放電した際の放電容量を測定し、2C放電レートでの容量維持率（2Cでの放電容量の初期容量に対する比率）を算出し、その結果を下記表2に併記する。一方、実施例6の二次電池については、充電電流40 mAで4.0 Vまで5時間充電した後、2Cで2.7 Vまで放電した際の放電容量を測定して2C放電レートでの容量維持率を算出し、そ*

*の結果を下記表2に併記する。

【0102】さらに、実施例1～5、7～9及び比較例1～3の二次電池について、20°Cの雰囲気において充電電流40 mAで4.2 Vまで5時間充電した後、0°Cの雰囲気において40 mAで2.7 Vまで放電した際の放電容量を測定し、0°C放電での容量維持率（0°Cでの放電容量の初期容量に対する比率）を算出し、その結果を下記表2に併記する。一方、実施例6の二次電池については、20°Cの雰囲気において充電電流40 mAで4.0 Vまで5時間充電した後、0°Cの雰囲気において40 mAで2.7 Vまで放電した際の放電容量を測定して0°C放電での放電容量維持率を算出し、その結果を下記表2に併記する。

【0103】

【表1】

	接着剤の種類	真空乾燥温度(°C)	負極	備考
実施例1	PAN	80	炭素質物	
実施例2	PVdF	80	炭素質物	
実施例3	PMMA	80	炭素質物	
実施例4	PVC	80	炭素質物	
実施例5	PEO	80	炭素質物	
実施例6	PAN	80	A1	
実施例7	PAN	100	炭素質物	
実施例8	PAN	140	炭素質物	
実施例9	PVdF	80	炭素質物	
比較例1	接着剤なし		炭素質物	
比較例2	接着剤なし		炭素質物	ケル化解質を不織布に含浸させたセパレータを使用
比較例3	PAN	80	炭素質物	セパレータ端が負極端と同じ

【表2】

	初期容量(mAh)	300サイクル後容量維持率(%)	2C放電レート容量維持率(%)	0°C放電容量維持率(%)
実施例1	100	90	70	80
実施例2	110	90	75	80
実施例3	90	80	60	60
実施例4	90	75	60	60
実施例5	80	70	50	50
実施例6	70	60	60	70
実施例7	90	80	60	50
実施例8	90	50	40	30
実施例9	110	95	80	80
比較例1	80	2	10	5
比較例2	40	55	10	25
比較例3	100	90	70	80

表1、2から明らかのように実施例1～実施例9の二次電池は初期容量、サイクル寿命、2Cの大電流で放電した際の放電容量及び0°Cの低温での放電容量を同時に満足できることがわかる。特に実施例1、実施例2、実施例9の二次電池は他の二次電池に比べて性能が優れ定ていることがわかる。

【0104】これに対し、比較例1の二次電池は、初期容量に優れるものの、サイクル寿命、2Cの大電流で放電した際の放電容量及び0°Cの低温での放電容量が実施例1～9の二次電池に比べて低いことがわかる。また、比較例2の二次電池は、初期容量、2Cの大電流で放電した際の放電容量及び0°Cの低温での放電容量が実施例1～9の二次電池に比べて低いことがわかる。

～9の二次電池に比べて低いことがわかる。

【0105】比較例3は電池性能は実施例1と同様であるが、高さ1mからの落下試験において短絡し、電池作動できなくなった。さらに3Cレートの過充電試験においても短絡が早期に発生し、電池発熱が急激におきてガス噴出、液もれが発生した。一方実施例1～実施例8は落下試験、過充電試験のいずれにおいても問題は発生せず、特に実施例9は電池強度、安全性に優れていた。

【0106】実施例10

前述した実施例1で説明したのと同様な正極と、前述した実施例1で説明したのと同様な負極と、120°C、1時間での熱収縮率が10%で、厚さが25μmで、多孔度が50%であるポリエチレン・ポリプロピレンの多層構造を有する多孔質フィルムからなるセパレータとを用いて前述した実施例1で説明したのと同様にして電極群を作製した。電極群及び実施例1で説明したのと同様な非水電解液をラミネートフィルム内に収納し、前述した図1に示す構造を有し、電池容量1Ah当たりの非水電解液が4.5で、厚さが0.5mm、縦が54mm、横が86mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0107】実施例11～実施例15

セパレータにおける120°C、1時間での熱収縮率、厚さ及び多孔度を下記表3に示す値にすること以外は、前述した実施例10と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0108】実施例16～実施例17

セパレータとして、120°C、1時間での熱収縮率、厚さ及び多孔度が下記表3に示す値であるポリプロピレン製多孔質フィルムを用いること以外は、前述した例10と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0109】実施例18

負極の炭素質材料として、1100°Cで熱処理を施した

	セパレータの材質	120°C、1時間条件での熱収縮率(%)	厚さ(μm)	多孔度(%)	炭素質の平均面間隔(d ₀₀₂)(nm)
実施例10	PP+PE	10	25	50	0.3360
実施例11	PP+PE	8	30	40	0.3360
実施例12	PP+PE	15	25	25	0.3360
実施例13	PP+PE	20	25	50	0.3360
実施例14	PP+PE	25	50	60	0.3360
実施例15	PP+PE	25	25	50	0.3360
実施例16	PP	5	20	40	0.3360
実施例17	PP	15	25	60	0.3360
実施例18	PP+PE	10	25	50	0.355
実施例19	PP+PE	10	25	50	0.3355
比較例2	接着剤なし・ゲル電解質を不織布に含浸させたセパレータを使用。				0.3360

【表4】

石油コークス(平均粒径が5μmで、平均面間隔(d₀₀₂)が0.355nm、BET法による比表面積が10m²/gを用いること以外は前述した実施例10と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0110】実施例19

負極の炭素質材料として、天然黒鉛(平均粒径が7μmで、平均面間隔(d₀₀₂)が0.3355nm、BET法による比表面積が3m²/gを用いること以外は、前述した実施例10と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0111】得られた例10～19の二次電池について、充電電流40mAで4.2Vまで5時間充電した後、40mAで2.7Vまで放電する充放電サイクル試験を20°Cの雰囲気において実施した。1サイクル目の放電容量(初期容量)及び300サイクル時における容量維持率(前記初期容量に対する)を下記表4に示す。

【0112】また、実施例10～19の二次電池について、充電電流40mAで4.2Vまで5時間充電した後、2°Cで2.7Vまで放電した際の放電容量を測定し、2C放電レートでの容量維持率(2Cでの放電容量の前記初期容量に対する比率)を算出し、その結果を下記表4に併記する。

【0113】さらに、例10～19の二次電池について、20°Cの雰囲気において充電電流40mAで4.2Vまで5時間充電した後、0°Cの雰囲気において40mAで2.7Vまで放電した際の放電容量を測定し、0°C放電での放電容量維持率(0°Cでの放電容量の初期容量に対する比率)を算出し、その結果を下記表4に併記する。なお、表4には、前述した比較例2の結果を併記する。

【0114】

【表3】

	初期容量 (mA h)	300サイクル後 容量維持率 (%)	2C放電レート 容量維持率 (%)	0°C放電 容量維持率 (%)
実施例 10	110	90	70	85
実施例 11	80	85	65	60
実施例 12	90	70	20	25
実施例 13	100	80	70	70
実施例 14	85	75	40	20
実施例 15	90	60	20	20
実施例 16	90	85	70	70
実施例 17	100	90	75	85
実施例 18	60	80	55	60
実施例 19	80	80	60	70
比較例 2	40	55	10	25

表3及び表4から明らかなように、実施例10～19の二次電池は、比較例2の二次電池に比べて初期容量、サイクル寿命及び2Cの大电流で放電した際の放電容量が優れていることがわかる。特に実施例10及び実施例17の二次電池は他の二次電池に比べて性能が優れていることがわかる。

【0115】実施例20

＜正極の作製＞まず、リチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO₂ ; 但し、Xは0≤X≤1である)粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%及びエチレンプロピレンジエンモノマ粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、10cm²当たり10個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質アルミニウム箔(厚さが20μm)からなる集電体の片面に塗布した後、プレスすることにより電極密度が3g/cm³で、正極層が集電体に担持された構造の正極を作製した。正極の大きさは縦が45mm、横が75mmであった。

【0116】＜負極の作製＞炭素質材料として3000°Cで熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維(繊維径が8μm、平均繊維長が20μm、平均面間隔(d₀₀₂)が0.3360nm、BET法による比表面積が2m²/g)の粉末を93重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)7重量%とを混合し、これを集電体としての10cm²当たり10個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質銅箔(厚さが16μm)の片面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより電極密度が1.3g/cm³で、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。負極の大きさは縦が46mm、横が76mmであった。

【0117】＜セパレータ＞セパレータとして、厚さが25μmで、120°C、1時間での熱収縮が10%で、多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムを用意した。セパレータの大きさは縦が48mm、横が78mmとした。この大きさは正極及び負極と積層したときに、4辺がすべて正極及び負極から延出する長さであり、正極の端からそれぞれ1.5mm幅、負極からそれぞれ1

mmの幅ではみだす大きさである。

【0118】＜電極群の作製＞前記正極、負極及びセパレータを用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な方法により電極群を作製した。

【0119】前記電極群及び前述した実施例1で説明したのと同様な非水電解液をラミネートフィルム内に収納し、前述した図1に示す構造を有し、電池容量1Ah当たりの非水電解液量が5.0gで、厚さが0.5mm、幅が54mm、高さが86mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0120】実施例21

正極集電体として10cm²当たり5個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質アルミニウム箔(厚さが230μm)を用い、負極集電体として10cm²当たり5個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質銅箔(厚さが20μm)を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0121】実施例22

正極集電体として厚さが50μmの無孔のアルミニウム箔を用い、負極集電体として10cm²当たり15個の割合で直径0.3mmの孔が存在する多孔質銅箔(厚さが20μm)を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0122】実施例23

正極集電体として厚さが60μmの無孔のアルミニウム箔を用い、負極集電体として10cm²当たり5個の割合で直径1mmの孔が存在する多孔質銅箔(厚さが16μm)を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0123】実施例24

正極集電体として厚さが15μmの無孔のアルミニウム箔を用い、負極集電体として10cm²当たり1個の割合で直径3mmの孔が存在する多孔質銅箔(厚さが16μm)を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0124】実施例25

21

正極集電体として厚さが $30\mu\text{m}$ の無孔のアルミニウム箔を用い、負極集電体として 10cm^2 当たり5個の割合で直径 4mm の孔が存在する多孔質銅箔（厚さが $16\mu\text{m}$ ）を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0125】実施例26

正極集電体として 10cm^2 当たり2個の割合で直径 0.3mm の孔が存在する多孔質アルミニウム箔（厚さが $20\mu\text{m}$ ）を用い、負極集電体として厚さが $16\mu\text{m}$ の無孔の銅箔を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0126】実施例27

正極集電体として 10cm^2 当たり10個の割合で直径 1mm の孔が存在する多孔質アルミニウム箔（厚さが $20\mu\text{m}$ ）を用い、負極集電体として厚さが $16\mu\text{m}$ の無孔の銅箔を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0127】実施例28

正極集電体として 10cm^2 当たり1個の割合で直径 3mm の孔が存在する多孔質アルミニウム箔（厚さが $20\mu\text{m}$ ）を用い、負極集電体として厚さが $16\mu\text{m}$ の無孔の銅箔を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

40 50

*成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0128】実施例29

正極集電体として 10cm^2 当たり1個の割合で直径 4mm の孔が存在する多孔質アルミニウム箔（厚さが $15\mu\text{m}$ ）を用い、負極集電体として厚さが $16\mu\text{m}$ の無孔の銅箔を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0129】実施例30

正極集電体として厚さが $15\mu\text{m}$ の無孔のアルミニウム箔を用い、負極集電体として厚さが $16\mu\text{m}$ の無孔の銅箔を用いること以外は、前述した実施例20と同様な構成の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0130】得られた実施例20～30の二次電池について正極集電体及び負極集電体の形状を表5に示す。

【0131】得られた実施例20～30の二次電池について、充電電流 60mA で 4.2V まで3時間充電した後、 60mA で 2.7V まで放電する充放電サイクル試験を施し、1サイクル目の放電容量（初期容量）及び500サイクルにおける容量維持率（前記初期容量に対する）を下記表6に示す。

【0132】

【表5】

	正極集電体			負極集電体		
	孔の直径 (mm)	10cm^2 当たりの孔の数 (個)	厚さ (μm)	孔の直径 (mm)	10cm^2 当たりの孔の数 (個)	厚さ (μm)
実施例20	0.5	10	20	0.5	10	16
実施例21	0.5	5	20	0.5	5	20
実施例22	孔なし	50	0.3	15	20	
実施例23	孔なし	60	1	5	16	
実施例24	孔なし	15	3	1	16	
実施例25	孔なし	30	4	5	16	
実施例26	0.3	2	20	孔なし	16	
実施例27	1	10	20	孔なし	16	
実施例28	3	1	20	孔なし	16	
実施例29	4	1	15	孔なし	16	
実施例30	孔なし	15	孔なし	16		

【表6】

	初期容量 (m Ah)	500サイクル後 の容量維持率(%)
実施例20	120	90
実施例21	100	80
実施例22	115	85
実施例23	100	80
実施例24	90	75
実施例25	90	70
実施例26	80	70
実施例27	95	75
実施例28	80	70
実施例29	85	60
実施例30	80	50

表5および表6から明らかなように実施例20～実施例30の二次電池は、初期容量およびサイクル寿命が優れていることがわかる。とくに、実施例20、実施例22の二次電池は、ほかの二次電池に比べて性能が優れていることがわかる。

【0133】なお、前述した実施例においては、正極、セパレータ及び負極を1枚ずつ用いて電極群を作製したが、正極、セパレータ及び負極を複数枚用いて電極群を作製しても良い。

【0134】また、前述した実施例においては、金属製の有底円筒形容器を備える円筒形非水電解液二次電池に適用した例を説明したが、金属製の有底矩形筒状容器を備える角形非水電解液二次電池にも同様に適用することができる。

【0135】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、優れた容量、サイクル性能・大電流放電特性及び低温放電特性維持しつつ、厚さ3mm以下の薄型構造にするこ

とが可能な二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる非水電解液二次電池の一例を示す断面図。

【図2】図1のA部を示す拡大断面図。

【符号の説明】

1…外装材

2…電極群

3…正極集電体

4…正極層

5…正極

6…負極集電体

7…負極層

8…負極

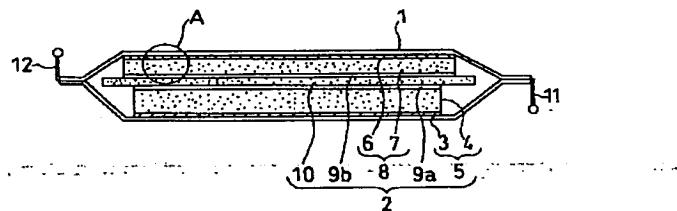
9a、9b…多孔質の接着層

10…セパレータ

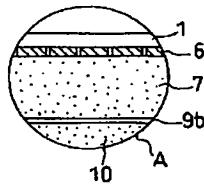
11…正極端子

12…負極端子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H 01 M 4/40
4/58
4/74

識別記号

F I

H 01 M 4/40
4/58
4/74

テマコード(参考)

C

(72) 発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 神田 基

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) 5H011 AA03 CC10 DD13 KK01

5H017 AA03 AS02 CC05 HH02

5H021 AA06 BB12 CC02 CC04 EE04

EE12 HH00 HH02 HH03

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL03 AL04

AL07 AL12 AM03 AM05 AM07

BJ04 BJ12 DJ02 DJ04 DJ07

DJ13 DJ17 EJ12 HJ04 HJ06

HJ09 HJ13

5H050 AA06 AA07 AA08 BA17 CA08

CB03 CB05 CB08 CB12 DA04

DA19 FA02 FA15 FA19 HA04

HA06 HA09 HA13